

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5000545号
(P5000545)

(45) 発行日 平成24年8月15日 (2012. 8. 15)

(24) 登録日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C 0 8 J 5/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00 C E R

A 2 3 B 7/14 (2006. 01)

A 2 3 B 7/14

B 6 5 D 81/24 (2006. 01)

B 6 5 D 81/24 Z A B D

B 6 5 D 65/40 (2006. 01)

B 6 5 D 65/40 D

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00 A

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2008-36036 (P2008-36036)
 (22) 出願日 平成20年2月18日 (2008. 2. 18)
 (65) 公開番号 特開2008-231412 (P2008-231412A)
 (43) 公開日 平成20年10月2日 (2008. 10. 2)
 審査請求日 平成23年1月24日 (2011. 1. 24)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-37408 (P2007-37408)
 (32) 優先日 平成19年2月19日 (2007. 2. 19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (73) 特許権者 504139662
 国立大学法人名古屋大学
 愛知県名古屋市千種区不老町1番
 (74) 代理人 100078190
 弁理士 中島 三千雄
 (74) 代理人 100115174
 弁理士 中島 正博
 (72) 発明者 中原 淳裕
 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
 社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 食品包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス転移温度が80 以上、且つ比重が0.85以上、1.0未満であるβ - ピネン重合体を少なくとも70質量%以上含有する層を少なくとも1層含むことを特徴とする食品包装体。

【請求項 2】

前記β - ピネン重合体が、水素添加せしめられたものであり、([水素添加されたオレフィン性二重結合の数] / [水素添加前の重合体中のオレフィン性二重結合の数]) × 100の値が、95%以上であることを特徴とする請求項1に記載の食品包装体。

【請求項 3】

20、65%RHの条件下での酸素透過度が1.0cc/m²・day・atm以下であるガスバリア層を、更に含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の食品包装体。

【請求項 4】

ポリエステル層、ポリアミド層及びポリオレフィン層から選ばれる少なくとも1つの層が、更に積層されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の食品包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、食品包装体に係り、特に、耐熱性が高く、水蒸気透過度が低く、且つ軽い食品包装体に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

従来より、食品包装体の素材としては、主に、塩化ビニル樹脂や塩化ビニリデン樹脂等が、機械的強度、伸び、ガスバリア性、透明性等の特性に優れているところから、多用されている。しかしながら、近年、それらハロゲン含有樹脂は、焼却時に有毒ガスを発生させて、環境障害を引き起こす原因として問題となって来ており、このため、ハロゲン原子を含有しないポリマーでの代替が望まれている。また、食品包装体に対する要求も、食品の鮮度保持等のために、水蒸気バリア性に優れるものが望まれている。

10

【 0 0 0 3 】

そこで、水蒸気バリア性に優れる食品包装体として、ポリプロピレン、ポリエチレンの他、ノルボルネン系樹脂を用いた例（特許文献 1 参照）や、ポリエステルやポリアミド等の樹脂フィルムに無機酸化物を蒸着した例（特許文献 2 ～ 4 参照）が、提案されるに至っている。

【 0 0 0 4 】

而して、かかる無機酸化物を蒸着した食品包装体は、衝撃や屈曲により無機酸化物層が割れてしまい、水蒸気バリア性が低下してしまう欠点を内在しているのであり、またポリプロピレンやポリエチレンは、安価で水蒸気バリア性も良好ではあるが、耐熱性が低く、電子レンジ等の高温での使用により変形する等の問題を残している。一方、ノルボルネン系樹脂は、耐熱性、水蒸気バリア性も良好であるが、電子線等の放射線が照射されると、着色或いは変色することがあった。このため、特に、そのような食品用途に用いられる環状オレフィン系樹脂成形体には、耐放射線性の向上が望まれているのである。

20

【 0 0 0 5 】

さらに、近年では、環境問題の観点から、二酸化炭素を増加させないカーボンニュートラルな材料が、求められている。例えば、特許文献 5 には、カーボンニュートラルなポリ乳酸を用いることが提案されているが、それは、水蒸気透過度が高く、耐熱性も充分なものではなく、実用上において使用の困難なものであった。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 1 7 4 9 1 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 7 6 4 0 0 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 2 2 9 1 1 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 1 0 3 0 0 1 号公報

【特許文献 5】W O 1 9 9 9 / 4 5 0 6 7 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、耐熱性が高く、水蒸気透過度が低く、且つ軽い食品包装体を提供することにある。また、本発明は、焼却時に有毒なガスが発生せず、カーボンニュートラルな食品包装体を提供することをも、その目的の一つとするものである。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

そして、本発明者等は、そのような課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、所定の β - ピネン重合体を用いることによって、目的とする食品包装体が有利に得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、ガラス転移温度が 8 0 以上、且つ比重が 0 . 8 5 以上、1 . 0 未満である β - ピネン重合体を少なくとも 7 0 質量 % 以上含有する層を少なくとも 1 層含

50

むことを特徴とする食品包装体を、その要旨とする。

【 0 0 1 0 】

なお、このような本発明に従うところの食品包装体の望ましい態様の一つによれば、前記 β - ピネン重合体は、水素添加せしめられたものであり、 $([\text{水素添加されたオレフィン性二重結合の数}] / [\text{水素添加前の重合体中のオレフィン性二重結合の数}]) \times 100$ の値は、95%以上のものである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明に従う食品包装体の好ましい態様の一つによれば、20、65%RH(相対湿度)の条件下での酸素透過度が $1.0 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるガスバリア層を更に含んでいる。

10

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明に従うところの食品包装体の他の好ましい態様の一つによれば、ポリエステル層、ポリアミド層及びポリオレフィン層から選ばれる少なくとも1つの層が、更に積層されて、構成されている。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

このように、本発明に従う食品包装体にあつては、その形成材料として、所定の β - ピネン重合体を用いているところから、かかる β - ピネン重合体の有する優れた特性によって、以下の如き格別の効果を奏するものである。

【 0 0 1 4 】

20

(1) 食品包装体の形成材料として用いられる β - ピネン重合体は、比重が小さい重合体であるところから、目的とする食品包装体の重量を、有利に軽量化することが出来る。

(2) かかる β - ピネン重合体は、耐熱性が高く、吸水率が小さいので、熱による変形や水の吸脱着による変形を、効果的に防ぐことが可能である。

(3) 本発明に従う食品包装体は、弾性率と耐衝撃性が高度にバランスされているところから、有利に薄型化することが出来る。

(4) 本発明で得られる食品包装体は、水蒸気透過度が小さいため、食品包装体の内側に水分を通し難く、内部の食品の劣化を抑制することが可能である。

(5) 本発明に従う食品包装体は、廃棄された後、焼却しても、有害なガスを発生しない特徴を有している。

30

(6) 本発明に従う食品包装体は、透明性が高いところから、内部の食品の確認が容易である。

(7) 本発明に従う食品包装体は、耐光性が高いために、長時間使用における性能の低下が少ない利点を有している。

(8) 本発明において用いられる β - ピネン重合体は、天然物由来の原料から得ることが可能なため、カーボンニュートラルな材料であり、環境にやさしい特徴を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

ところで、かかる本発明において食品包装体の形成材料として用いられる β - ピネン重合体は、比重が0.85以上、1.0未満であり、且つガラス転移温度が80以上である β - ピネン重合体である。ここで、本明細書及び特許請求の範囲における β - ピネン重合体とは、重合体(ポリマー)中の β - ピネンの含有量が50質量%以上のものをいう。本発明に係る食品包装体においては、 β - ピネンの含有量が60質量%以上の β - ピネン重合体が有利に用いられ、更に有利には、 β - ピネンの含有量が70質量%以上の β - ピネン重合体を用いられる。

40

【 0 0 1 6 】

かかる β - ピネン重合体を製造する際の原料となる β - ピネンとしては、従来より公知のものが何れも使用可能である。例えば、松や柑橘類等の植物から採取されたものを、精製した後、直接、用い得ることは勿論のこと、植物から採取された α - ピネン等のテルペン類や石油由来の化合物を用いて、従来より公知の手法(例えば、米国特許第32786

50

23号明細書に開示の手法)に従って製造された β -ピネン等も、用いることが可能である。このような植物由来の β -ピネンを用いて得られた β -ピネン重合体は、カーボンニュートラルな材料であり、この点において、本発明に係る食品包装体は、循環型社会の形成や地球温暖化防止に寄与し得るものとなっているのである。

【0017】

また、本発明で使用される β -ピネン重合体は、上記した β -ピネンの単独重合体であっても、また、 β -ピネンと他の共重合可能な単量体の少なくとも1種以上との共重合体であっても、何等差支えない。 β -ピネンと共重合可能な単量体としては、カチオン重合性単量体、ラジカル重合性単量体、配位重合性単量体及び植物由来のテルペン類等を挙げることが出来る。

10

【0018】

なお、本発明において、 β -ピネン重合体を製造する際に用いられる、カチオン重合性単量体、ラジカル重合性単量体及び配位重合性単量体としては、従来より一般的に用いられているものを使用することが可能である。また、植物由来のテルペン類も、カチオン重合法、ラジカル重合法又は配位重合法の何れかの重合法において、重合性単量体として用いることが可能である。具体的には、カチオン重合性単量体としては、イソブチレン、イソプレン、ブタジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、インデン、アルキルビニルエーテル、ノルボルネン等を、また、ラジカル重合性単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニルモノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニルモノマー；酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フマル酸エステル、マレイミド等を挙げることが出来る。また、配位重合性単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、シクロペンテン、ノルボルネン等を例示することが出来、更に、植物由来のテルペン類としては、ミルセン、アロオシメン、オメシン、 α -ピネン、ジペンテン、リモネン、 α -フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、2-カレン、3-カレン等を、例示することが出来る。これらの中から、 β -ピネンの使用量等に応じて、一種又は二種以上のものが適宜に選択されて用いられることとなる。 β -ピネン重合体はカチオン重合法によって有利に得られることから、上述の如き重合性単量体の中でも、特にカチオン重合性単量体が有利に用いられる。

20

30

【0019】

また、上記共重合可能な単量体を β -ピネンと共重合する場合において、その共重合量は、ポリマー中の0.001~50質量%が好ましく、中でも0.01~20質量%がより好ましく、特に0.05~10質量%が最も好ましい。なお、その共重合量が多過ぎると、吸水率が増加したり、耐熱性が低下してしまう等の問題を生じるため、好ましくない。

40

【0020】

一方、前記した共重合性単量体と共に、或いは前記共重合性単量体に代えて、少量の2官能以上の架橋性の単量体(以下、架橋性単量体という)を共重合することも出来る。かかる架橋性単量体は、重合体を製造する際に、分岐剤若しくは架橋剤として一般的に用いられているが、その使用量を少量とすることにより、所謂、長鎖分岐構造を有し、有機溶媒への不溶部が生じない程度の分子量を有する β -ピネン重合体が、有利に得られる。本発明において用いられ得る架橋性単量体としては、具体的に、m-ジイソプロピルベンゼン、p-ジイソプロピルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル等の2官能性ビニル化合物を挙げることが出来、それらの中でも、経済性や反応性

50

の観点から、*m*-ジイソプロペニルベンゼンが、好ましく用いられる。

【0021】

そのような架橋性単量体をβ-ピネン（及びβ-ピネンと共重合可能な単量体）と共重合する場合に、その共重合量は、ポリマー中の0.001～7質量％が好ましく、中でも0.01～5質量％がより好ましく、特に0.05～4質量％が最も好ましい。その共重合量が多過ぎると、得られるβ-ピネン重合体がゲル状となり、熱可塑性を失ってしまい、好ましくない。

【0022】

ところで、本発明で使用されるβ-ピネン重合体の重合方法は、特に限定されるものではなく、重合性単量体に適した公知の重合手法を適宜に選択することが出来る。例えば、

10

【0023】

なお、カチオン重合法に従って、本発明で使用されるβ-ピネン重合体を得る場合において、その重合触媒としては、公知のカチオン重合触媒が適宜に用いられることとなる。具体的には、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 BBr_3 、 $\text{BBr}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 SnCl_2 、 SnCl_4 、 WCl_6 、 MoCl_5 、 SbCl_5 、 TeCl_2 等の、周期律表3族～16族の金属のハロゲン化合物； HF 、 HCl 、 HBr 等の水素酸； H_2SO_4 、 H_3BO_3 、 HClO_4 、 CH_3COOH 、 CH_2ClCOOH 、 CHCl_2COOH 、 CCl_3COOH 、 CF_3COOH 、パラトルエンスルホン酸、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 等のオキソ酸、及びこれらの基を有するイオン交換樹脂等の高分子化合物；

20

【0024】

これらのカチオン重合触媒は、組み合わせて用いても良く、また他の化合物等を重合系に添加しても良い。かかる他の化合物等は、例えばそれを添加することにより触媒の活性を向上させることが出来る化合物等である。具体的には、上記した金属ハロゲン化合物の酸性化合物としての活性を向上させる化合物の例としては、 MeLi 、 EtLi 、 BuLi 、 Et_2Mg 、 EtMgBr 、 Et_3Al 、 Et_2AlCl 、 EtAlCl_2 、 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 、 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 、 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})$ 、 Me_4Sn 、 Et_4Sn 、 Bu_4Sn 、 Bu_3SnCl 等の金属アルキル化合物；2-メトキシ-2-フェニルプロパン、*t*-ブタノール、1,4-ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、2-フェニル-2-プロパノール等の、リビングカチオン重合における重合開始剤として用いられる化合物等が、例示される。

30

【0025】

また、本発明で使用されるβ-ピネン重合体の重合方法として、溶媒を用いた溶液重合法を用いてもよい。使用可能な溶媒としては、採用される重合法により異なるため、一義的に規定することは困難であるが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素系溶媒；塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；エステル、エーテル等の含酸素系溶媒等を挙げることが出来る。なお、反応性を考慮すると、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒等の使用が、好ましい。これらの溶媒は、単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

40

【0026】

50

かくの如き溶媒の使用量は、特に限定されないが、 β -ピネン等の単量体100質量部に対して、通常100~10000質量部程度、好ましくは150~5000質量部、より好ましくは200~3000質量部である。この溶媒量が少ないと、重合触媒の均一な混合が困難になるため、反応が不均一となり、均一な重合体が得られなかったり、反応の制御が困難になる。一方、溶媒量が多いと、生産性が低下してしまう問題がある。

【0027】

そして、重合反応を行う場合、反応温度は通常-80~100が好ましく、中でも-40~80がより好ましく、特に-20~80が最も好ましい。この反応温度が低過ぎると、反応の進行が遅く、また高過ぎると、反応の制御が困難となり、再現性が得られ難い。

10

【0028】

また、重合反応を行うための反応圧力は、特に限定されるものではないが、0.5~50気圧が好ましく、0.7~10気圧がより好ましい。通常、1気圧前後で、重合反応が行われることとなる。

【0029】

さらに、重合反応を行う反応時間は、特に限定されず、反応温度、反応圧力等の条件に応じて、収率良く、 β -ピネン重合体が得られるように、反応時間を適宜に決定すればよい。通常は0.01時間~24時間程度、好ましくは0.2時間~10時間である。

【0030】

ところで、重合反応によって生成した β -ピネン重合体は、例えば、再沈殿、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去(スチーム・ストリッピング)等の、重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、反応混合物から分離、取得することが出来る。

20

【0031】

本発明で使用される β -ピネン重合体は、耐光性、耐衝撃性、耐熱性等の観点から、そのオレフィン性二重結合が水素添加されていることが好ましい。そして、この水素添加率としては、一般に90%以上水素添加されていることが好ましく、中でも95%以上水素添加されていることがより好ましく、更に99%以上水素添加されていることが、最も好ましい。本発明にあっては、前記 β -ピネン重合体は、水素添加せしめられたものであって、その水素添加率を示す(〔水素添加されたオレフィン性二重結合の数〕/〔水素添加前の重合体中のオレフィン性二重結合の数〕) $\times 100$ の値が、95%以上であることが、望ましいのである。なお、水素添加された重合体におけるオレフィン性二重結合(炭素-炭素二重結合)の水素添加率は、ヨウ素価滴定法、赤外分光スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMRスペクトル)測定等の分析手段を用いて、算出することが可能である。

30

【0032】

ここにおいて、本発明で使用される β -ピネン重合体の水素添加の方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることが出来る。例えば、ウィルキンソン錯体、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム等の均一系触媒、ケイソウ土、マグネシア、アルミナ、シリカ、アルミナ-マグネシア、シリカ-マグネシア、シリカ-アルミナ、合成ゼオライト等の担持体に、ニッケル、パラジウム、白金等の触媒金属を担持させた不均一系触媒等による公知の方法を用いることが出来る。

40

【0033】

また、かかる水素添加する場合に用いることの出来る溶媒としては、重合体が溶解され、且つ水素添加触媒に不活性な有機溶媒であれば、使用することが可能である。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素系溶媒；塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；エステル、エーテル等の含

50

酸素系溶媒等を用いることが出来る。なお、反応性を考慮すると、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒等が好ましい。これらの溶媒は、単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用しても、何等差支えない。

【0034】

さらに、水素添加反応の反応温度は、使用する水素添加触媒や水素圧力に依存するが、一般に20 ~ 250 程度が好ましく、中でも25 ~ 150 がより好ましく、更には40 ~ 100 が最も好ましい。反応温度が低くなり過ぎると、反応が円滑に進行し難く、また反応温度が高過ぎると、副反応や分子量低下が起こり易い。なお、水素圧力としては、好ましくは常圧~200 kgf/cm² 程度、より好ましくは5 ~ 100 kgf/cm² を用いることが出来る。この水素圧力が低過ぎると、反応が円滑に進行し難く、また水素圧力が高過ぎると、装置上の制約がかかってしまう。

10

【0035】

なお、そのような水素添加反応系中におけるβ - ピネン重合体の濃度は、通常2質量% ~ 40質量%程度であり、好ましくは3質量% ~ 30質量%、より好ましくは5質量% ~ 20質量%である。β - ピネン重合体の濃度が低いと、生産性の低下が起こり易く、好ましくない。また、β - ピネン重合体の濃度高過ぎると、水素化重合体が析出したり、反応混合物の粘度が高くなり、攪拌が円滑に行い難くなる場合が生じ、好ましくない。

【0036】

また、水素添加反応の反応時間は、使用する水素添加触媒や水素圧力、反応温度に依存するが、通常、0.1時間 ~ 50時間程度、好ましくは0.2時間 ~ 20時間、より好ましくは0.5時間 ~ 10時間が採用されることとなる。

20

【0037】

さらに、水素添加反応後のβ - ピネン重合体は、例えば、再沈殿、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去(スチーム・ストリッピング)等の、重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、反応混合物から分離、取得されることとなる。

【0038】

ところで、本発明で使用されるβ - ピネン重合体の分子量は、重合溶液の粘度や熔融粘度、成形性、食品包装体の強度、耐熱性等の観点から、重量平均分子量で3万 ~ 100万程度であることが好ましく、4万 ~ 50万がより好ましく、特に6万 ~ 25万が好ましく、中でも9万 ~ 20万が最も好ましい。なお、重合体の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で求めるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)や、静的光散乱測定(SLS)等の公知の分析手法を用いて、算出することが出来る。

30

【0039】

また、本発明で使用されるβ - ピネン重合体のガラス転移温度(T_g)は、食品包装体の使用環境から高い方が好ましく、熱による悪影響を避ける上において、80 以上である必要があり、中でも、好ましくは100 以上、より好ましくは110 以上である。このガラス転移温度の上限は特に定めないが、200 程度であることが望ましい。本発明に用いられるβ - ピネン重合体のような非晶性重合体においては、ガラス転移温度が高過ぎると、高分子の絡み合いが少なくなり、成形品が脆くなる場合があるからである。

40

【0040】

さらに、本発明で使用されるβ - ピネン重合体の全光線透過率は、高い方が好ましく、一般に、β - ピネン重合体を含有する層単独の状態において80%以上が好ましく、中でも85%以上がより好ましく、そして90%以上が最も好ましい。

【0041】

更にまた、本発明で使用されるβ - ピネン重合体は、寸法安定性の観点から、吸水率が低い方が好ましい。かかるβ - ピネン重合体の吸水率は、60、90%RH(相対湿度)の雰囲気下に置いたときの飽和吸水率として0.2%以下が好ましく、中でも0.1%以下がより好ましく、特に0.05%以下が最も好ましい。このような吸水率を与えるβ - ピネン重合体が、有利に選定されることとなる。

50

【 0 0 4 2 】

このような本発明で使用されるβ - ピネン重合体は、比重が小さいことが特徴である。比重が小さいことで、より軽い食品包装体を得ることが出来るのである。従って、本発明で使用されるβ - ピネン重合体の比重は、0.85以上、1.0未満である必要があり、特に、0.85 ~ 0.98がより好ましい。0.85よりも小さな比重の重合体を得ることは困難であり、また比重が1.0以上となると、軽量化の目的を十分に達成し得なくなるからである。

【 0 0 4 3 】

また、本発明で使用されるβ - ピネン重合体は、水蒸気透過度が小さいことが特徴である。その膜厚20 μmに換算したときの水蒸気透過度は、 $20 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下(40 - 90 % RHの雰囲気下)であることが好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

なお、本発明に係る食品包装体を成形する為のβ - ピネン重合体には、本発明の目的を損わない範囲において、更に必要に応じて、公知の各種の配合剤が、単独で或いは2種以上を組み合わせ、混合せしめられ得る。

【 0 0 4 5 】

そして、そのような各種配合剤の具体例としては、樹脂工業において通常用いられているものであれば、格別な制限はなく、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料等の着色剤、滑剤、可塑剤(柔軟化剤)、帯電防止剤、蛍光増白剤、充填材等の配合剤を挙げることが出来る。

20

【 0 0 4 6 】

その中で、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられるが、これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

ここで用いられるフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、従来から公知のものが使用でき、例えば、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 4 - ジ - t - アミル - 6 - (1 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレート等の特開昭63 - 179953号公報や特開平1 - 168643号公報に記載されている如きアクリレート系化合物；オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン[即ちペンタエリスリメチル - テトラキス(3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート))]、トリエチレングリコールビス(3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオネート)等のアルキル置換フェノール系化合物；6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 2, 4 - ビスオクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、4 - ビスオクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルチオ - 4, 6 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - オキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン等のトリアジン基含有フェノール系化合物等が挙げられる。

30

40

【 0 0 4 8 】

また、リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用されるものであれば、格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファイト、10 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド等のモノホスフ

50

アイト系化合物；4，4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4，4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジ-アルキル($C_{12} \sim C_{15}$)ホスファイト)等のジホスファイト系化合物等が挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が特に好ましい。

【0049】

更にまた、イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3，3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3，3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3，3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)、3，9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2，4，8，10-テトラオキサスピロ[5，5]ウンデカン等を挙げる事が出来る。

【0050】

そして、これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ、用いる事が出来る。このような酸化防止剤の配合量は、本発明の目的が損なわれない範囲内で適宜に決定されることとなるが、 β -ピネン重合体の100質量部に対して、通常、0.001～5質量部程度、好ましくは0.01～1質量部の範囲である。

【0051】

また、紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(3，5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(3，5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3，5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(3，5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；4-*t*-ブチルフェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、フェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3，4，5，6-テトラヒドロフタルイミジルメチル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール等のベンゾエート系紫外線吸収剤；2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸3水和物、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；エチル-2-シアノ-3，3-ジフェニルアクリレート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3，3-ジフェニルアクリレート等のアクリレート系紫外線吸収剤；[2，2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェノレート)]-2-エチルヘキシルアミンニッケル等の金属錯体系紫外線吸収剤等を用いる事が出来る。

【0052】

さらに、光安定剤としては、例えば、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、4-(3-(3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1-(2-(3-(3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2，

10

20

30

40

50

2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン等のヒンダードアミン系光安定剤を挙げることが出来る。

【0053】

加えて、近赤外線吸収剤としては、例えば、シアニン系近赤外線吸収剤；ピリリウム系近赤外線吸収剤；スクワリリウム系近赤外線吸収剤；クロコニウム系近赤外線吸収剤；アズレニウム系近赤外線吸収剤；フタロシアニン系近赤外線吸収剤；ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤；ナフトキノン系近赤外線吸収剤；アントラキノン系近赤外線吸収剤；インドフェノール系近赤外線吸収剤；アジ系近赤外線吸収剤等が挙げられる。また、市販品の近赤外線吸収剤として、SIR - 103、SIR - 114、SIR - 128、SIR - 130、SIR - 132、SIR - 152、SIR - 159、SIR - 162（以上、三井東圧染料株式会社製）、Kayasorb IR - 750、Kayasorb IRG - 002、Kayasorb IRG - 003、Kayasorb IR - 820B、Kayasorb IRG - 022、Kayasorb IRG - 023、Kayasorb CY - 2、Kayasorb CY - 4、Kayasorb CY - 9（以上、日本化薬株式会社製）等を挙げること出来る。

10

【0054】

また、染料としては、用いられるβ - ピネン重合体に均一に分散・溶解するものであれば、特に限定されるものではないが、本発明で用いられるβ - ピネン重合体との相溶性が優るところから、油性染料（各種C・I・ソルベント染料）が広く用いられる。この油性染料の具体例としては、The Society of Dyers and Colourists 社刊の「Color Index」、Vol. 3に記載されている各種のC・I・ソルベント染料が、挙げられる。

20

【0055】

さらに、顔料のうち、有機顔料としては、例えば、ピグメントレッド38等のジアリッド系顔料；ピグメントレッド48：2、ピグメントレッド53、ピグメントレッド57：1等のアゾレーキ系顔料；ピグメントレッド144、ピグメントレッド166、ピグメントレッド220、ピグメントレッド221、ピグメントレッド248等の縮合アゾ系顔料；ピグメントレッド171、ピグメントレッド175、ピグメントレッド176、ピグメントレッド185、ピグメントレッド208等のベンズイミダゾロン系顔料；ピグメントレッド122等のキナクリドン系顔料；ピグメントレッド149、ピグメントレッド178、ピグメントレッド179等のペリレン系顔料；ピグメントレッド177等のアントラキノン系顔料が挙げられる。また、無機系顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、クロムレッド、モリブデンレッド、リサージ、酸化鉄等が挙げられる。

30

【0056】

なお、本発明の食品包装体に着色が必要とされるときは、上記した染料と顔料の何れでも、本発明の目的の範囲内で使用することが出来、特に限定されるものではないが、ミクロな光学特性が問題となるような食品包装体の場合には、染料による着色が好ましい。また、紫外線吸収剤が目視では黄色～赤色の色を示すこともあり、近赤外線吸収剤が目視では黒色の色を示すこともあるため、これらと染料を厳密に区別して使用する必要は無く、また、組み合わせ使用しても、何等差支えない。

40

【0057】

また、滑剤としては、脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールのエステル或いは部分エステル等の有機化合物や無機微粒子等を用いることが出来る。ここで、有機化合物としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノ라우レート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等が挙げられる。

【0058】

さらに、他の滑剤としては、一般に無機微粒子を用いることが出来る。ここで、無機微粒子としては、周期律表の1族、2族、4族、6～14族元素の酸化物、硫化物、水酸化

50

物、窒化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化物、それらを中心とする複合化合物、天然化合物等の微粒子が挙げられる。

【0059】

また、可塑剤としては、例えば、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェート、ジフェニルモノキシレニルフォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート等の燐酸トリエステル系可塑剤；フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸塩基酸エステル系可塑剤；二価アルコールエステル系可塑剤；オキシ酸エステル系可塑剤等が使用出来るが、これらの中でも、燐酸トリエステル系可塑剤が好ましく、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェートが特に好ましい。

【0060】

さらに、他の可塑剤の具体例として、スクアラン ($C_{30}H_{62}$ 、 $M_w = 422.8$)、流動パラフィン (ホワイトオイル、JIS-K-2231に規定されるISO VG10、ISO VG15、ISO VG32、ISO VG68、ISO VG100、ISO VG8及びISO VG21等)、ポリイソブテン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレン等が挙げられる。これらの中でも、スクアラン、流動パラフィン及びポリイソブテンが、好ましく用いられる。

【0061】

更にまた、帯電防止剤としては、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の長鎖アルキルアルコール、グリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステル等が挙げられるが、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールが、特に好ましい。

【0062】

これらの配合剤は、単独で、又は2種以上を混合して用いることが出来、その混合割合は、本発明の目的を損わない範囲で適宜に選択される。また、上記した配合剤の配合量も、本発明の目的を損わない範囲で適宜に選択されるが、各配合剤につき、 β -ピネン重合体の100質量部に対して、通常、0.001~5質量部程度、好ましくは0.01~1質量部の範囲である。

【0063】

また、本発明に係る食品包装体を成形する為の β -ピネン重合体には、必要に応じて、上記した配合剤の一つとして、その他のポリマー成分を配合することも出来る。このその他のポリマーとしては、例えば、耐衝撃性添加物であるゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム等のジエン系ゴム；スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソブレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソブレン三元共重合体ゴム；ジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・その他の α -オレフィンの共重合体等の飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 α -オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体等の α -オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレン・アクリルゴム等の特殊ゴム；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム等の熱可塑性エラストマー；水素添加熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。その配合量は、本発明の目的が損われない範囲で適宜に選択されるが、 β -ピ

ネン重合体の100質量部に対して、通常3～30質量部程度、好ましくは5～20質量部の範囲である。

【0064】

このように、目的とする食品包装体を得るべく、所定のβ-ピネン重合体に各種の配合剤を配合してなるβ-ピネン重合体組成物は、そのようなβ-ピネン重合体の特性を充分に発揮させる上において、β-ピネン重合体を少なくとも70質量%以上の割合で含有している。中でも、かかるβ-ピネン重合体の含有量は、有利には80質量%以上とされることが望ましいのである。

【0065】

ところで、かかる本発明に従うβ-ピネン重合体を用いた食品包装体の成形方法としては、従来から公知の各種の成形方法を適宜に選択することが出来、例えば、射出成形法、押出成形法、押出ブロー成形法、射出ブロー成形法、多層ブロー成形法、コネクシオンブロー成形法、二重壁ブロー成形法、延伸ブロー成形法、真空成形法、回転成形法、溶液キャスト法等を挙げることが出来る。これらの成形法を採用して、フィルム、シート、チューブ、ボトル等の食品包装体が成形されるのである。例えば、以下のようなものとして、成形されるのである。なお、シートやフィルムとして成形される場合において、その厚さは、目的に応じて適宜に選定されるが、一般に5～1000μm程度、好ましくは10～500μm程度の厚さが採用されることとなる。

(1) シート又はフィルム等を一軸又は二軸方向に延伸し、又は二軸方向に延伸し、熱処理することによる延伸シート又はフィルム；

(2) シート又はフィルム等を圧延することによる圧延シート又はフィルム；

(3) シート又はフィルム等を真空成形、圧空成形、真空圧空成形、等熱成形加工することによるトレーカップ状容器；

(4) パイプ等からのストレッチブロー成形等によるボトル、カップ状容器。

【0066】

また、本発明の対象とする食品包装体は、本発明に従うβ-ピネン重合体の単層にても構成され得るものであるが、通常、他の熱可塑性樹脂との多層構造において構成されることとなる。そして、そのような多層の積層構造において、その1層又は2層以上が、本発明に従うβ-ピネン重合体層にて構成される一方、残余の層が適宜の樹脂材料を用いて形成されることとなるが、かかる残余の層の一つとして、酸素バリア性に優れたガスバリア層を設けることは、本発明に従う食品包装体の有用性を高める上において有効である。なお、そのようなガスバリア性を担う層の厚みは、通常5～250μm程度、好ましくは10～100μmの範囲から選ばれることとなる。また、かかる多層の内外層を与える他の熱可塑性樹脂としては、任意のものが採用され、特に制限はされないが、用途及び要求される透湿性、耐熱性、ヒートシール性、透明性等の性能を考慮して内外層材料を選択することにより、優れた包装材を得ることが出来る。

【0067】

ここで、上記したガスバリア層としては、通常、20、65%RH(相対湿度)の条件下での膜厚20μmに換算したときの酸素透過度が $1.0 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である酸素バリア層が用いられ、一般に、公知の各種酸素バリア層を選択して、積層せしめることが可能である。なお、そのような酸素バリア性を有する層を与える熱可塑性樹脂としては、公知のものが全て使用され得、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂等が挙げられるが、焼却処分時に有害ガスを発生する恐れのない、塩素を含まない樹脂を使用することが好ましい。中でも、特に好ましい酸素バリア性樹脂としては、エチレン含有量が20～60モル%、特に25～50モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して、得られる共重合体ケン化物が挙げられる。また、他の好ましい酸素バリア性樹脂としては、炭素100個当たりのアミド基の数が5～50個、特に6～20個の範囲にあるポリアミド類、例えばナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6/6,6共重合体、メタキシリレン

アジパミド（MXD6ナイロン）、ナイロン6，10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13、ポリエステル系樹脂の成形体に無機物からなる酸素バリア層を積層した成形体、澱粉／ポリアクリル酸組成物、ポリビニルアルコール／クレイ組成物等が挙げられる。

【0068】

また、内外層を形成すべく用いられる他の熱可塑性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2，6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂；ポリプロピレン、照射架橋したポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸系共重合体、エチレン-アクリル酸エステル系共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル系共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアセタール系樹脂及びポリカーボネート系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂が、単独或いは積層して使用されることとなる。特に、耐衝撃性や耐熱性、落下強度の観点から、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂の使用が好ましい。

10

【0069】

なお、上記した多層構造体は、公知の各種の積層方法によって製造可能であり、例えば、共押出法、ドライラミネート法、サンドラミネート法、押出ラミネート法、共押出ラミネート法、溶液コート法等を採用することが出来る。そこで、共押出法とは、熱可塑性樹脂、接着性樹脂、他の熱可塑性樹脂等を押出機より熔融状態下に積層し、ダイス出口よりフィルム状に製膜する方法であり、製膜した後、更に、必要に応じて、延伸、熱成形等が施されることとなる。

20

【0070】

かくして得られる本発明に従う食品包装体は、機械的強度、耐熱性、透明性、水蒸気バリア性に優れ、焼却時に有害なガスが発生せず、且つ軽量であるため、野菜、果物、肉、魚等の生鮮食料品を始め、冷凍食品、穀類、菓子、パン等、多くの食品の包装材料として広く且つ有利に用いられ得るものである。

【実施例】

【0071】

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

30

【0072】

先ず、本発明に従う食品包装体材料として、 β -ピネン重合体水素添加物を、以下の如くして合成した。

【0073】

十分に乾燥させたガラス製コック付フラスコについて、その内部を充分に窒素置換した後、これに、脱水したN-ヘキサン：184質量部と、脱水した塩化メチレン：210質量部と、脱水したジエチルエーテル：0.5質量部とを加え、-78℃に冷却した。それらの混合物を-78℃にて攪拌しながら、二塩化エチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度：1.0mol/L）：7.2質量部を更に加えた。次いで、フラスコ内を-78℃に保持した状態にて、p-ジクミルクロライドのヘキサン溶液（濃度：0.1mol/L）：3.0質量部を添加したところ、赤橙色に変化した。その後、直ちに蒸留精製した β -ピネン：60質量部を、1時間かけてフラスコ内に添加したところ、次第に濃橙色になり、溶液の粘度が上昇した。 β -ピネンの添加終了後、メタノール：30質量部を添加して、反応を終了させた。フラスコ内に、蒸留水：100質量部にクエン酸：5質量部を添加してなる水溶液を添加し、5分攪拌した後、水層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性

40

50

になるまで洗浄し、アルミ化合物を除去した。得られた有機層をメタノール/アセトン(50/50 vol%)の混合溶媒:5000質量部に再沈せしめた後、十分に乾燥して、β-ピネン重合体(A1):60質量部を得た。得られたβ-ピネン重合体(A1)の重量平均分子量は116,000、数平均分子量は51,000、ガラス転移温度は95であった。

【0074】

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、シクロヘキサン:70質量部と、上述の如くして得られたβ-ピネン重合体(A1):30質量部を加え攪拌することにより、β-ピネン重合体(A1)を完全に溶解した。次いで、水素添加触媒として5%パラジウム担持アルミナ(N.E.ChemCat製):30質量部を加え、攪拌して十分に分散させた後、耐圧容器内を十分に水素で置換し、室温下、1000rpmで攪拌しながら、100、水素圧40kgf/cm²で、6時間反応させた後、常圧に戻した。反応後の溶液をシクロヘキサン200質量部加えて希釈した後、0.5μmのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過して触媒を分離除去した後、メタノール/アセトン(50/50 vol%)の混合溶媒:5000質量部に再沈せしめた後、十分に乾燥して、β-ピネン重合体水素添加物(H1):29質量部を得た。得られたβ-ピネン重合体水素添加物(H1)の水素添加率を¹H-NMRから求めたところ、99.9%であり、重量平均分子量は112,000、数平均分子量は50,800、ガラス転移温度は130、比重は0.930であった。

【0075】

その後、かくして得られた高分子量のβ-ピネン重合体水素添加物(H1)の100質量部に対して、紫外線吸収剤である2-(5-メチル-2ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールの0.1質量部と、フェノール系酸化防止剤であるイルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)の0.1質量部とを、ヘンシェルミキサーで混合した後、押出機を用いて溶融混練して、ペレット状のβ-ピネン重合体水素添加物組成物(M1)を得た。

【0076】

なお、上記した各工程で得られる材料について、また下記の工程で製造される材料について、その物性測定は、以下の如くして行った。

【0077】

- 分子量 -

数平均分子量及び重量平均分子量は、何れも、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)による測定に基づき、ポリスチレン換算値で求められたものである。ここでは、GPC装置として、東ソー株式会社製のHLC-8020(品番)を用い、カラムとして、東ソー株式会社製のTSKgel・GMH-Mの2本とG2000Hの1本とを直列に繋いだものを用いた。

【0078】

- 水素添加率 -

¹H-NMRスペクトルから、原料樹脂のオレフィン性二重結合プロトン(4~6ppm)の減少率(%)により、水素添加率{([水素添加されたオレフィン性二重結合の数] / [水素添加前の重合体中のオレフィン性二重結合の数]) × 100(%) }を求めた。

【0079】

- ガラス転移温度(Tg) -

十分に乾燥して、溶媒を除去したサンプルを用いて、示差走査熱量測定法(DSC)により、測定した。まず、サンプルを、窒素100ml/分の気流下、25 から10 / 分の昇温速度で200 まで加熱して、DSCカーブを得る。次に、この得られたDSCカーブを用い、図1に示される如く、その中央接線Bと転移前のベースラインCの交点を通り温度軸に対して平行な平行線Eと、中央接線Bと転移後のベースラインDの交点を通り温度軸に対して平行な平行線Fを引く。本明細書では、この2本の平行線E、Fを2等

分する平行線 G と D S C カーブの交点における温度 A を、ガラス転移温度 (T g) とした。また、ここでは、測定装置としては、メトラー・トレド株式会社製の D S C 3 0 (品番) を用いた。

【 0 0 8 0 】

- 全光線透過率 -

得られたフィルム状の食品包装体について、株式会社村上色彩研究所製の H R - 1 0 0 (品番) を用いて、 J I S - K - 7 3 6 1 - 1 に準拠して、測定した。

【 0 0 8 1 】

- 吸水率 -

プレス成形した、長さ： 1 4 0 m m 、幅： 6 0 m m 、厚さ： 1 . 0 m m の板を用い、これを、 6 0 、 9 0 % R H の雰囲気下に 1 0 日間置き、初期重量からの増加した重量の割合を、吸水率とした。演算式は、以下の通りである。

$$\text{吸水率}(\%) = \text{重量増加分} \times 100 / \text{初期重量}$$

【 0 0 8 2 】

- 耐湿性 -

8 0 、 9 0 % R H の条件で、 1 0 0 0 時間の耐久試験を行い、その外観変化を目視で観察し、以下の基準に従って評価した。

○：目視で変化なし。

×：白濁または変形が見られる。

【 0 0 8 3 】

- 耐溶剤試験 -

試験片を、 p H 9 の炭酸ナトリウム水溶液、 p H 4 の塩酸、及びエタノールに、それぞれ 4 8 時間浸漬した後、外観を観察して、以下の判断基準に従って評価した。

○：いずれの溶剤でも外観に変化がなく、濁度、全光線透過率にも変化なし。

×：いずれかの溶剤で外観に変化。濁度、全光線透過率が低下した。

【 0 0 8 4 】

- 酸素透過度 -

O X Y - T R A N 1 0 0 (M o d e r n C o n t r o l 社製) を使用し、 2 0 、 6 5 % R H の条件にて測定し、酸素透過度 (c c / m² · d a y · a t m) を得た。

【 0 0 8 5 】

- 水蒸気透過度 -

M o d e r n C o n t r o l 社製の「 M O C O N P E R M A T R A N - 3 / 3 3 」を用いて、温度： 4 0 、湿度： 9 0 % R H の条件下で、それぞれ水蒸気透過度を測定し、そしてそれらの平均値から、各成形体の膜厚 2 0 μ m に換算したときの水蒸気透過度 (単位： g · 2 0 μ m / m² · d a y) を求め、以下の基準に基づいて評価した。

○：水蒸気透過度 < 2 0 g · 2 0 μ m / m² · d a y

×：水蒸気透過度 2 0 g · 2 0 μ m / m² · d a y

【 0 0 8 6 】

- 実施例 1 -

上記で得られた β - ピネン重合体水素添加物組成物 (M 1) (ガラス転移温度： 1 3 0) のペレットを、熱風乾燥機を用いて、 9 0 、 4 時間の乾燥を行った。次いで、このペレットを、スクリュウ径： 2 0 m m の二軸押出機と、クロムメッキを施した 1 5 0 m m 幅のコートハンガーダイスを用いて、 2 6 0 で溶融押出した後、その押し出されたシート状の β - ピネン重合体水素添加物組成物 (M 1) を、 3 本の冷却ロール (直径： 1 0 0 m m 、ロール温度： 1 2 0) に通して冷却し、約 1 0 0 m m 幅、厚み： 5 0 μ m の押出成形フィルムを得た。

【 0 0 8 7 】

- 比較例 1 -

脂環式ポリオレフィン系樹脂 (日本ゼオン株式会社製ゼオノア 1 0 2 0 R 、ガラス転移温度： 1 0 0) のペレットを、熱風乾燥機を用いて、 8 0 、 4 時間の乾燥を行った。

次いで、このペレットを、実施例 1 と同様な装置を用い、260 で溶融押出した後、その押し出されたシート状の脂環式ポリオレフィン系樹脂を、3本の冷却ロール（直径：100mm、ロール温度：90）に通して冷却し、約100mm幅、厚み：50μmの押出成形フィルムを得た。

【0088】

- 比較例 2 -

ポリ乳酸（三井化学株式会社製のレイシアH100、ガラス転移温度：60）のペレットを、熱風乾燥機を用いて、50、4時間の乾燥を行った。次いで、このペレットを、実施例 1 と同様な装置を用い、180 で溶融押出した後、その押し出されたシート状のポリ乳酸樹脂を、3本の冷却ロール（直径：100mm、ロール温度：90）に通して冷却し、約100mm幅、厚み：50μmの押出成形フィルムを得た。

【0089】

上記実施例 1 及び比較例 1、2 で得られた 3 種のフィルムについて、その特性を前記した測定手法に従って測定し、その結果を下記表 1 に示した。

【0090】

【表 1】

	樹脂	全光線透過率 (%)	比重	吸水率 (%)	耐湿性	耐光性 (ΔYI)	耐溶剤性	水蒸気透過度
実施例 1	β-ピネン重合体水素添加物	92	○	0.1以下	○	○	○	○
比較例 1	脂環式ポリオレフィン	92	×	0.1以下	○	×	○	○
比較例 2	ポリ乳酸	90	×	1.2	×	×	×	×

【0091】

- 実施例 2 -

上記で得られた β-ピネン重合体水素添加物組成物 (M1) (ガラス転移温度：130) を内外層材料として、EVOH (株式会社クラレ製「エパールEP-G110」：メルトフローレート 14g/10分 (190、2.16kg 荷重)、融点：160) を中心層材料として、そして無水マレイン酸変性ポリプロピレン (AD) {三井石油化学工業株式会社製「アドマーQF500」、MI = 5.3g/10分 (230、2160g 荷重)} を接着剤として用いて、それらの積層構成において、T型ダイを備えた共押出機より押し出し、3種 5 層 (M1/AD/EVOH/AD/M1 = 200μm/50μm/100μm/50μm/200μm) の積層体で、全体厚みが 1000μm の熱成形シートを得た。この得られた熱成形シートの酸素透過度は、0.2cc/m²・day・atm と良好であった。また、その水蒸気透過度は、0.8g/m²・day と良好であった。

【0092】

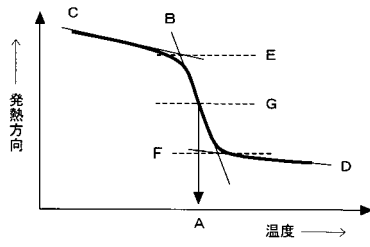
かかる実施例・比較例の結果から明らかな如く、本発明に従う β-ピネン重合体水素添加物を用いた成形体にあつては、透明性に優れ、耐熱性が高く、低吸水性、耐光性及び耐溶剤性に優れた食品包装体得られたことが分かる。また、比較例 1 は、透明性、耐溶剤性は優れるものの、比重が大きいため重く、耐光性も充分でないことが分かる。更に、比較例 2 のポリ乳酸は、カーボンニュートラルな材料ではあるが、比重が大きく、耐熱性が低く、耐湿性、耐光性、耐溶剤性も充分でないことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】実施例におけるガラス転移温度を、DSC カーブから求める方法を示す説明図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 上垣外 正己

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 佐藤 浩太郎

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 岩本 昌大

(56)参考文献 特開2002-121231(JP, A)

特開平08-501590(JP, A)

特開2004-160689(JP, A)

特開平09-066557(JP, A)

国際公開第2008/044640(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00、5/02、5/12-5/22

A23B 7/00-9/00

C08C 19/00-19/44

C08F 6/00-246/00、301/00

B32B 1/00-43/00

B65D 65/00-79/02、81/18-81/30、81/38